

## ИЗУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ МАГНЕЗИАЛЬНОГО КАМНЯ И ИХ ЗАВИСИМОСТИ ОТ АКТИВНОСТИ ПРИМЕНЯЕМЫХ ВЯЖУЩИХ

**Г.Ф. Аверина, Н.В. Ковалёв, А.Е. Сницарь, З.Р. Давыдов**  
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В статье исследуется взаимосвязь деформаций хлормagneзиального вяжущего в начальный период твердения с активностью исходного порошка оксида магния, которая обусловлена параметрами обжига исходного сырья. Исследованию, включающему анализ фазового состава с помощью дериватографического анализа, подвергали магнезиальные вяжущие вещества, полученные на основе химически чистого гидроксида магния. Обжиг сырья проводили при различных температурных режимах с целью получения вяжущих различной активности. Установлено типичное содержание гидратных фаз в затвердевшем магнезиальном камне, полученном на вяжущих разной степени активности. Выявлено влияние активности магнезиального вяжущего на процесс возникновения объемных деформаций в магнезиальном камне и его склонность к растрескиванию.

*Ключевые слова:* объемные деформации, гидроксид магния, оксид магния, магнезиальный камень, фазовый состав, активность вяжущего.

### Введение

Применение строительных материалов на основе магнезиального вяжущего в производстве сдерживается вследствие недостаточной информированности о протекании процессов его гидратации и твердения, а также взаимосвязи этих процессов с фазовым составом и свойствами получаемого камня.

Современные исследования гидратации магнезиального вяжущего позволили выявить особенности взаимодействия оксида магния с водными растворами хлоридов и сульфатов магния [1–7].

Цементы, затворенные растворами солей хлорида магния, имеют наибольшую прочность и чаще всего используются для получения строительных изделий на магнезиальном вяжущем.

Работами многих исследователей установлено, что при твердении хлормagneзиального вяжущего формируется камень, состоящий из смеси  $Mg(OH)_2$  и оксигидрохлоридов магния типа  $xMgO \cdot MgCl_2 \cdot yH_2O$ . По данным разных авторов « $x$ » изменяется от 1 до 10, а « $y$ » – от 5 до 21 [1–4]. Установлено, что магнезиальный камень нормального твердения формируется в основном гидроксидом,  $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$  пентаоксигидрохлоридом и  $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  триоксигидрохлоридом магния, различное количественное содержание которых, определенным образом, влияет на свойства материала [5–7].

Кроме того, установлено влияние плотности затворителя на фазовый состав магнезиального камня. Пентаоксигидрохлорид магния образуется при средних и высоких концентрациях  $MgCl_2$

при использовании плотности раствора 1,20 г/см<sup>3</sup> и более. В качестве равновесных продуктов твердения магнезиального вяжущего в такой среде могут быть смеси гидроксида и пентаоксигидрохлорида магния. С повышением концентрации затворителя равновесные фазы представлены в основном пентаоксигидрохлоридом магния при незначительном присутствии триоксигидрохлорида и гидроксида магния. При низких концентрациях  $MgCl_2$  (менее 1,80 г/см<sup>3</sup>) в системе образуется гидроксид магния и смеси пента- и триоксигидрохлорида. При этом повышение концентрации затворителя способствует увеличению стабильной пентаоксигидрохлоридной фазы, а гидроксид магния в таких системах образуется в небольших количествах или вообще отсутствует [8–11].

Однако до сих пор не выявлено влияние размера кристаллитов оксида магния (активности вяжущего) на особенности его гидратации и формирование структуры магнезиального камня, а также влияние полученной структуры камня на характер объемных деформаций и склонность к растрескиванию.

### Цели и задачи исследования

Целью данного исследования является выявление взаимосвязи между активностью магнезиального вяжущего и характером деформаций, возникающих в процессе его твердения.

Задачи исследования:

1. Изучение процессов деформаций при твердении магнезиального вяжущего, полученного обжигом при различных температурах.

2. Исследование минералогического и фазового состава магнезиального камня, полученного при затворении порошка оксида магния водными растворами хлорида магния в процессе твердения.

3. Выявление взаимосвязи, характера деформационных изменений полученного магнезиального материала в зависимости от активности вяжущего.

### Материалы и методы исследования

В качестве сырья для получения вяжущих был принят гидроксид магния  $Mg(OH)_2$  (ХЧ).

В качестве затворителя использовали хлористый магний (бишофит  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) (ХЧ).

Для выявления зависимости природы деформаций магнезиального камня от активности вяжущего было получено пять видов вяжущих, обожженных при температурах 400, 450, 700 и 900 °С. Обжиг проводили в течение 1 часа в лабораторной камерной печи ПКЛ-1,2.

Сырьевые материалы и образцы затвердевшего магнезиального камня исследовали с применением дериватографии и других стандартных методов. Термический анализ минералов проводили на дериватографе системы Luxx STA 409 немецкой фирмы Netsch.

Линейные деформации твердеющего материала изучали на приборах для измерения усадки SchwindmessgerätTypB по ГОСТ 24544-81, DIN 52450. Для формования образцов использовали навески массой 50 г и затворитель в виде раствора хлорида магния плотностью 1,2 г/м<sup>3</sup> в количестве, необходимом для обеспечения нормальной густоты. Изготовление образцов проводили в несъемных формах. За начало измерения деформаций принимали время от момента затворения вяжущего.

Нормальную густоту вяжущего определяли по методике ГОСТ 1216-87 «Порошки магнезиальные каустические» с помощью прибора Вика.

Равномерность изменения объема твердеющего вяжущего определяли по методике ТУ 5744-001-60779432-2009 на образцах-лепешках.

Потерю воды затворения при твердении определяли в процентах по разнице масс образцов затворенного вяжущего и затвердевшего магнезиального камня.

### Исследовательская часть

Предварительное исследование неравномерности объемных деформаций проводили на образцах-лепешках. Образцы подвергали визуальному осмотру при твердении в течение суток на воздухе, затем были помещены в воду и через 24 часа снова осмотрены под микроскопом на предмет появления трещин. Образцы вяжущих, полученных при температурах обжига 400 и 450 °С, разрушились по сетке сквозных паутинообразных трещин в первый час твердения. Образцы вяжущих, полученных при температурах 700 и 900 °С, сохранили целостность после всех испытаний.

Конец схватывания образцов вяжущего, полученного обжигом при 400 и 450 °С, составил 20 и 27 минут соответственно; для вяжущих, полученных обжигом при 700 и 900 °С, – 65 минут.

Результаты определения потери воды затворения при твердении представлены в таблице.

Потери массы образцов вяжущих после затвердевания в возрасте 1 суток

Температура обжига, °С	Потеря массы, %
400	4,5
450	6
700	8
900	9

Измерения деформаций проводили каждую минуту в течение первого часа после затворения, последующая частота измерений составила раз в два часа. Измерения проводили непрерывно в течение 14 суток. Графики измерения объемных деформаций с интервалом в два часа представлены на рис. 1. За единицу измерения деформаций принят мм/м.

Из графиков видно, что объемные деформации всех вяжущих имеют сходный характер, но различаются по величине, а также по временным промежуткам их возникновения. Наиболее высокой активностью обладает оксид магния, полученный при минимальной температуре обжига (400 °С), наименьшей активностью обладает оксид магния, полученный при наибольшей температуре обжига (900 °С). Таким образом, можно сделать вывод, что величина и продолжительность процесса начальной усадки (отрезок А–В) увеличиваются с понижением активности вяжущего. Для всех образцов после начальной усадки происходят двухступенчатые деформации расширения (отрезок В–С). Продолжительность данного процесса и величина сопровождающих его деформаций также увеличиваются с понижением активности вяжущего.

Для выявления содержания ключевых фаз и анализа их количественного содержания в образцах вяжущих был проведен термический анализ. По данным дериватограмм были составлены сводные таблицы количественного содержания фаз в пробах в начальные (рис. 2) и конечные сроки твердения (рис. 3).

На основании данных, полученных в ходе исследования, можно сделать следующие выводы. Магнезиальный камень, получаемый на основе вяжущего низкотемпературного обжига, имеет в своем составе наибольшее содержание гидроксида магния в конечные сроки твердения. С повышением температуры обжига присутствие фазы гидроксида магния в камне вяжущего снижается за счет повышения количества фазы пентаоксигидрохлорида магния. Содержание триоксигидрохлорида магния для всех вяжущих остается примерно одинаковым, также несколько снижаясь с увеличением температуры обжига исходного сырья вяжущего.

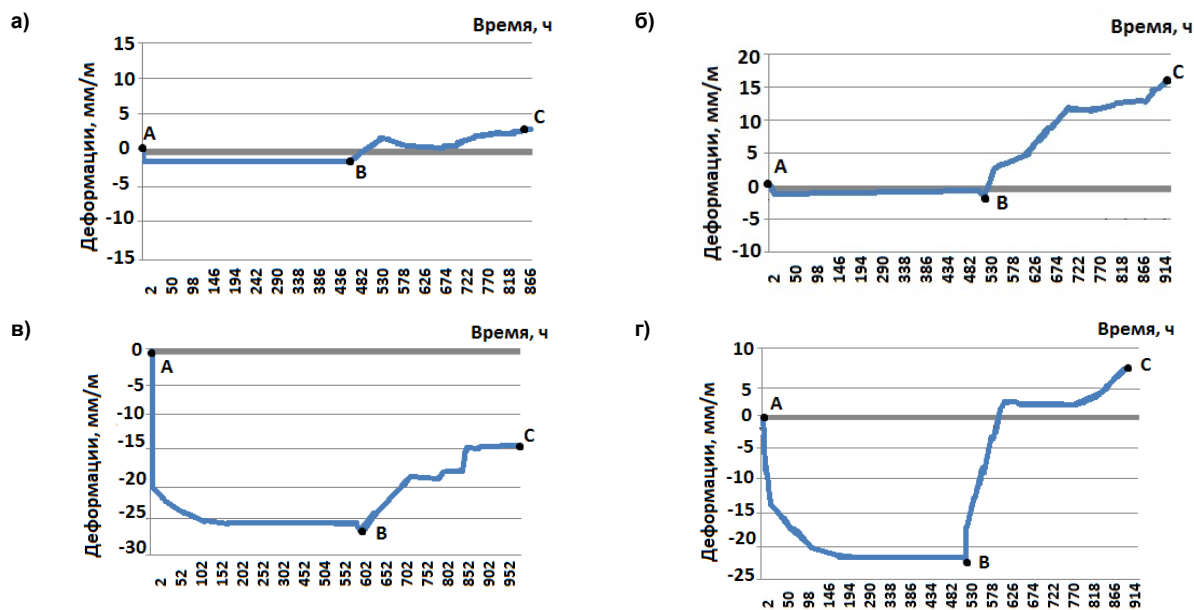


Рис. 1. График изменения объемных деформаций вяжущего, полученного обжигом: а) при 400 °С; б) при 450 °С; в) при 700 °С; г) при 900 °С

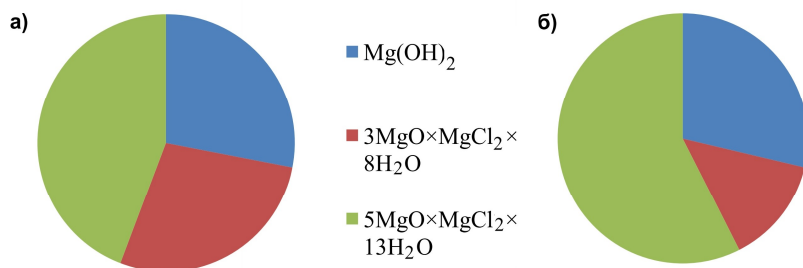


Рис. 2. Фазовый состав образцов затворенных вяжущих в 1 сутки твердения: а – полученного обжигом при 400 °С; б – полученного обжигом при 900 °С

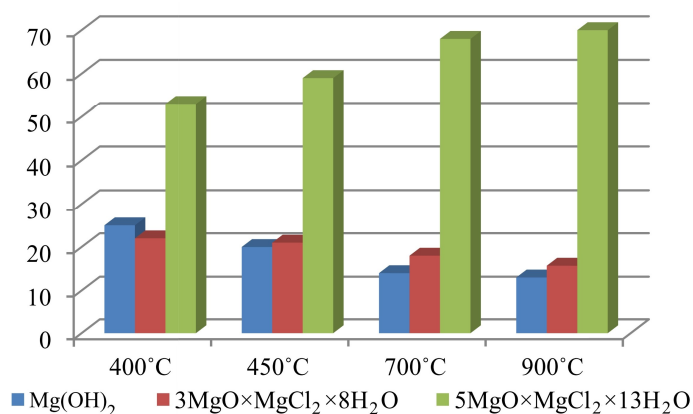


Рис. 3. Фазовый состав образцов затворенных вяжущих в 14 сутки твердения

Процессы гидратации вяжущих различной активности имеют сходный характер, и отличаются только скоростью их протекания. Высокоактивные вяжущие, полученные низкотемпературным обжигом характеризуются быстрым взаимодействием с хлоридами, быстрым схватыванием и твердением за счет высокой скорости роста кристаллитов оксигидрохлоридов магния. Таким образом, мень-

ший процент соединений магния успевает перейти в пентаоксигидрохлорид. С понижением активности вяжущего (обжигаемого при температурах выше 700 °С) и при более длительном процессе кристаллизации образуется больший процент пентаоксигидрохлорида магния.

Вяжущие с низкой активностью имеют наибольшие усадочные деформации в начальные сро-

ки твердения. По таблице (см. табл. на с. 36) видно, что процент потери массы образцов вяжущего низкотемпературного обжига ниже, чем для вяжущего высокотемпературного обжига. Таким образом, у высокоактивных вяжущих за счет высокой скорости схватывания практически отсутствуют объемные деформации, связанные с контракционной усадкой в начальные сроки твердения.

С повышением температуры обжига сырья растет процент объемных деформаций расширения магнезиального камня на основе полученного вяжущего, так как в системе образуется большее количество оксида магния, вступающего в реакцию с хлоридами. Для вяжущего, полученного обжигом при 400 °С, характерно присутствие большого количества недообожженного исходного гидроксида магния, не вступившего в реакцию с хлоридами. Следовательно, образовался наименьший процент гидроксидов магния, что привело к минимальным суммарным объемным деформациям.

Однако, несмотря на невысокий уровень изменения объемных деформаций, из-за высокой склонности к растрескиванию вяжущие чрезмерно высокой активности не пригодны для использования в производстве строительных материалов.

Оптимальная область получения вяжущих с регулируемым объемными деформациями находится в диапазоне температур от 700 до 900 °С. В магнезиальном камне на основе таких вяжущих процессы кристаллизации гидрооксихлоридов магния уравнивают первичную усадку и стабилизируются в течение двух недель. Конечный фазовый состав такого камня представлен наибольшим количеством пентаоксигидрохлорида магния, имеющим наибольшую прочность.

### Выводы

1. По результатам исследования выявлена связь между активностью порошка оксида магния и характером деформаций, возникающих в процессе твердения хлормagneзиальных вяжущих в ранние сроки.

2. Результаты исследования показывают возможность производства вяжущих с требуемыми деформациями при твердении, а также способ устранения разрушения изделий и конструкций путем регулирования активности порошка оксида магния на стадии обжига исходных магнезиальных пород.

**Аверина Галина Федоровна**, аспирант кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), averinagf93@gmail.com

**Ковалёв Никита Владимирович**, студент кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), kowaliow.nikita@yandex.ru

**Сницарь Александра Евгеньевна**, студент кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), s-410@mail.ru

**Давыдов Закир Ряшитович**, студент кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), zakis-98@inbox.ru

3. Для получения математических моделей, связывающих активность порошка оксида магния и деформации при твердении хлормagneзиального камня, необходимо детально исследовать фазовый состав магнезиального камня, на каждом из обозначенных в исследовании характерных этапах твердения, а также выявить размеры кристаллитов оксида магния, типичные для каждой степени активности порошков.

Статья выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.А03.21.0011

### Литература

1. *Structure and Formation of Magnesium Oxychloride Sorel Cements* / H. Biliuski, B. Matcovic, C. Mazuranic, T. Zunic // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1984. – Vol. 67, no. 2. – P. 266–269.

2. *Наназашвили, И.Х. Строительные материалы из древесно-цементной композиции* / И.Х. Наназашвили. – М.: Стройиздат, 1990. – 470 с.

3. *Яньшина, А.П. Особенности обжига гидроокиси магния из рапы* / А.П. Яньшина // *Огнеупоры.* – 1960. – № 11. – С. 505–515.

4. *The Mechanism of the Hydration of Magnesium Oxide* / B. Matcovic, S. Popovic, V. Rogic, T. Zunic // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1977. – Vol. 60, no 11. – P. 504–507.

5. *Чумак, В.Г. Новинка, которой более 100 лет* / В.Г. Чумак // *Строительные материалы.* – 2003. – № 9. – С. 10–11.

6. *Rogic, V. Phsesin magnesium oxychloride cement (in Croatia)* / V. Rogic, B. Matkovic // *Cement (Zagreb).* – 1972. – Vol. 16, no. 2. – P. 61–69.

7. *Sims, C. Caustic magnesia. Industry follows a declining herd* / C. Sims // *Industrial minerals.* – 1987. – No 2. – P. 43–48.

8. *Бергман, Г.А. К вопросу отвердению хлормagneзиальных цементов* / Г.А. Бергман, И.П. Выродов // *ЖПХ.* – 1958. – № 1. – С. 19–24.

9. *Бергман, Г.А. К вопросу о твердении хлормagneзиальных цементов. (Сообщение II)* / Г.А. Бергман, И.П. Выродов // *ЖПХ.* – 1959. – № 3. – С. 504–509.

10. *Воробьев, В.А. Производство минеральных вяжущих* / В.А. Воробьев, В.С. Колокольников. – М.: Госстройиздат, 1960. – С. 304.

11. *Выродов, И.П. О структурообразовании магнезиальных цементов* / И.П. Выродов // *ЖПХ.* – 1960. – № 11. – С. 2399–2404.

Поступила в редакцию 2 октября 2017 г.

## THE STUDY OF VOLUME DEFORMATIONS OF MAGNESIA STONE AND THEIR DEPENDENCE ON ACTIVITY OF APPLIED BINDERS

G.F. Averina, averinagf93@gmail.com

N.V. Kovalev, kowaliow.nikita@yandex.ru

A.E. Snitsar, s-410@mail.ru

Z.R. Davydov, zakis-98@inbox.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interrelation of deformations of magnesium-chlorate binder in the initial period of solidification with activity of initial powder of magnesium oxide, which is determined by parameters of stoving of the initial raw material, is studied in the article. Magnesium binders obtained on the basis of chemically pure magnesium hydroxide were taken for the research which included an analysis of phase composition with the use of the derivatographic analysis. Stoving of the raw material was conducted at various temperature regimes with the goal to obtain binders of various activities. Typical composition of hydrate phases in a solidified magnesia stone, obtained on the basis of binders of various rates of activity, is determined. The influence of activity of magnesium binder on the process of volume deformations occurrence in magnesia stone and its susceptibility to cracking is revealed.

*Keywords:* volume deformations, magnesium hydroxide, magnesium oxide, magnesia stone, phase composition, activity of the binder.

### References

1. Biliuski H., Matcovic B., Mazuranic C., Zunic T. [Structure and Formation of Magnesium Oxychloride Sorel Cements]. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1984, vol. 67, no. 2, pp. 266–269.
2. Nanazashvili I.H. *Stroitel'nye materialy iz drevesno-cementnoj kompozicii* [Building Materials from Wood-Cement Composition]. Moscow, Strojizdat Publ., 1990, 470 p.
3. Jan'shina A.P. [Features of Roasting Magnesium Hydroxide from Brine]. *Ogneupory* [Refractories], 1960, no. 11, pp. 505–515 (in Russ.).
4. Matcovic B., Popovic S., Rogic V., Zunic T. [The Mechanism of the Hydration of Magnesium Oxide]. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1977, vol. 60, no. 11, pp. 504–507.
5. Chumak V.G. [A Novelty that is More than 100 Years Old]. *Stroitel'nye materialy* [Building Materials], 2003, no. 9, pp. 10–11 (in Russ.).
6. Rogic V., Matkovic B. [Phsesin Magnesium Oxychloride Cement (in Croatia)]. *Cement (Zagreb)*, 1972, vol.16, no. 2, pp. 61–69.
7. Sims C. [Caustic Magnesia. Industry Follows a Declining Herd]. *Industrial Minerals*, 1987, no. 2, pp. 43–48.
8. Bergman G.A., Vyrodov I.P. [On the Question of Curing Cements Hlormagnezialnyh]. *Journal of Applied Chemistry*, 1958, no. 1, pp. 19–24 (in Russ.).
9. Bergman G.A., Vyrodov I.P. [On the Question of Curing Cements Hlormagnezialnyh. (Report II)]. *Journal of Applied Chemistry*, 1959, no. 3, pp. 504–509 (in Russ.).
10. Vorob'ev V.A., Kolokol'nikov V.S. *Proizvodstvo mineral'nyh vjzhusshih* [Production of Mineral Binders], Moscow, Gosstrojizdat Publ., 1960, 304 p.
11. Vyrodov I.P. [About The Formation of the Structure of Magnesia Cements]. *Journal of Applied Chemistry*, 1960, no. 11, pp. 2399–2404 (in Russ.).

Received 2 October 2017

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Изучение объемных деформаций магнезиального камня и их зависимости от активности применяемых вяжущих / Г.Ф. Аверина, Н.В. Ковалёв, А.Е. Сницарь, З.Р. Давыдов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2017. – Т. 17, № 4. – С. 35–39. DOI: 10.14529/build170405

### FOR CITATION

Averina G.F., Kovalev N.V., Snitsar A.E., Davydov Z.R. The Study of Volume Deformations of Magnesia Stone and Their Dependence on Activity of Applied Binders. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2017, vol. 17, no. 4, pp. 35–39. (in Russ.). DOI: 10.14529/build170405